

ELEKTRONSKE LASTNOSTI MEJNIH PLASTI V HETEROSTRUKTURAH ZnSe/GaAs(001): KLJUČ DO MODREGA LASERJA?

Gvido Bratina, Fotona, d.d., Stegne 7, 1210 Ljubljana

Electronic properties of ZnSe-GaAs(001) heterointerfaces: a key to the blue laser?

ABSTRACT

ZnSe-GaAs(001) heterostructures are one of the staple systems in novel solid-state blue lasers. Electronic properties in these heterovalent interfaces are likely to depend on the microscopic interface environment. We have shown that ZnSe-GaAs(001) heterojunction valence band offset can be tuned in the range from 0.4 eV to 1.2 eV by controlling the composition of the interface through variations in the composition of the growing front. Se-rich growth conditions yield Se-rich interfaces with the resulting low value of the band offset. Zn-rich growth conditions yield Zn-rich interfaces with the resulting high value of the band offset.

POVZETEK

Heterostruktura ZnSe-GaAs(001) je eden od najpomembnejših delov v modernih trdnih laserjih. Elektronske lastnosti na teh heterovalenčnih mejnih plasteh so najverjetneje odvisne od sestave v neposredni okolini meje. Pokazali smo, da je mogoče nadzorovano spremeniti zamik valenčnega pasu na meji v območju od 0,4 do 1,2 eV. Te spremembe so dosegljive s spremenjanjem sestave atmosfere med rastjo kristalov. Okolje, bogato s selenom, privede do mejnih plasti s presežkom selena in nizke vrednosti nezveznosti valenčnega pasu. Okolje, bogato s cinkom, pa privede do mejnih plasti s presežkom cinka in nizke vrednosti nezveznosti valenčnega pasu.

1 Uvod

Polprevodniški viri modre in modro-zelene koherentne svetlobe so zanimivi predvsem pri optičnem shranjevanju podatkov in v komunikacijah. Obe področji sta tržno zelo konjunkturni in zato so razumljivi precejšnji naporji, ki jih vlagajo številni industrijski in univerzitetni laboratoriji v razvoj teh elementov. Zaradi krajše valovne dolžine bi bila gostota informacij, zapisana na ustreznih podlagah, vsaj štirikrat večja od tiste, zapisane s svetlobo valovne dolžine 640 nm, ki se trenutno uporablja v optičnih zapisih. Večina raziskav je posvečena kvantnim strukturam, izdelanim iz GaN, SiC in ZnSe/GaAs, med katerimi je največ preiskav opravljenih na sistemih, ki temeljijo na heterostrukturah ZnSe/GaAs.

Ena od najpomembnejših količin, ki označijo izbrano heterostrukturo v smislu elektrooptičnih značilnosti, je nezveznost energijskih pasov na meji med dvema polprevodnikoma. Ta količina namreč učinkuje na lokализacijo oziroma transport nosilcev naboba preko mejne plasti ter tako določa kvantni izkoristek optoelektronskih elementov. Moderne teorije s tega področja/1,2,3/ kažejo na to, da sta predznak in velikost energijskega skoka v izovalenčnih heterostrukturah (npr. AlAs/GaAs, InGaAs/GaAs) odvisna od elektronskih značilnosti obeh kristalov in da sta relativno neobčutljiva za dogajanja na mejni plasti. Nasprotno pa sta ti dve količini v heterovalenčnih heterostrukturah (npr. Si/GaAs, ZnSe/GaAs, CdTe/GaAs) funkciji kemijske sestave, kristalografske orientacije in strukture v neposredni okolini (nekaj atomskih plasti) mejne plasti. Ta odvisnost daje slutiti možnost umetnega spremenjanja poteke energijskih pasov na heterovalenčni meji z nadzrom dogajanji v njeni neposredni okolini.

Taka možnost bi bila posebej dobrodošla v primeru heterostrukture ZnSe-GaAs(001), ki je osnovni element modrih laserjev. Laserski element je navadno izdelan z epitaksijo z molekularnimi curki na podlagi GaAs. Uporabo le-teh narekujejo težave, povezane s sintezo ZnSe podlag z zadovoljivo nizko koncentracijo razsežnih kristalografskih napak. Kvantna jama iz ZnCdSe, kjer pride do optičnih prehodov med energijskimi nivoji, je vpeta med barieri ZnSe, ki sta obdani z ZnSSe. Ker ima ZnSSe večji lomni količnik od ZnSe, pride na mejah med ZnSe in ZnSSe do totalnega odboja svetlobe, ki se izseva iz kvantne Jame pri rekombinaciji elektronov in luknenj.

Največje težave pri taki strukturi izhajajo iz visoke vrednosti nezveznosti v valenčnem pasu na meji ZnSe-GaAs, kar narekuje uporabo n-tipa GaAs (zaradi olajšanega transporta elektronov iz GaAs v ZnSe) in p-tipa ZnSe. Znano pa je, da je izdelava kovinskih stikov na p-ZnSe izjemno problematična zaradi visoke upornosti /4/, kar povzroča veliko sproščanje joulske topote in s tem zmanjšanje trajnosti laserja. Znižanje energijskega skoka na meji ZnSe-GaAs bi torej pripeljalo do uporabe p-tipa GaAs ter n-tipa ZnSe, kar bi pomenilo kvalitetnejše stike na strukturi in torej povečano trajnost.

V laboratorijih TASC-INFM in na Univerzi v Minnesoti smo se s kontroliranim spremenjanjem poteka energijskih pasov na mejni plasti med različnimi sestavljenimi polprevodniki ukvarjali več let in smo izkušnje prenesli na heterostrukturo ZnSe/GaAs. V tem članku so opisani poizkusi, s katerimi smo pokazali, da lahko energijski skok na mejni plasti znižamo, z ustrezno izbiro pogojev rasti ZnSe(001) na GaAs(001), na vrednosti okrog 0,4 eV.

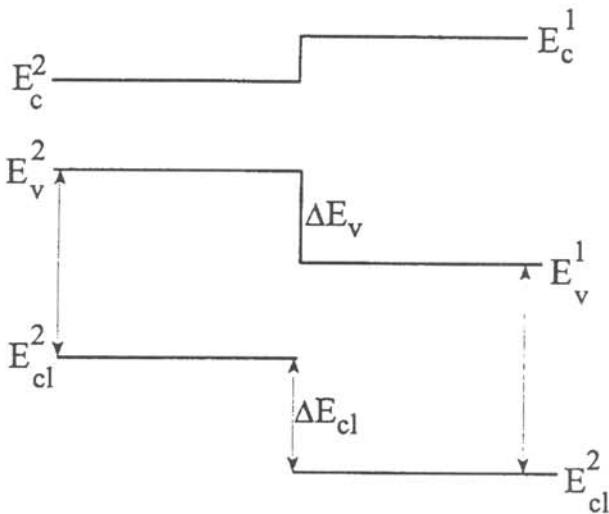
2 Eksperimentalno delo

Heterostrukture ZnSe/GaAs(001) smo sintetizirali z metodo epitaksije z molekularnimi curki v ultravisokovakuumski (UVV) posodi s končnim tlakom $1,1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Pred naparevanjem ZnSe smo na ustrezno očiščeno podlogo GaAs naparili $1 \mu\text{m}$ debelo epitaksialno plast GaAs pri 580°C ter nato pri temperaturi -30°C še okrog $2 \mu\text{m}$ debelo plast As, ki je učinkovito zaščitila GaAs pred oksidacijo. Tako pripravljene podlage smo prenesli v UVV posodo, prirejeno za naparevanje ZnSe. Uporabili smo elementne Knudsenove izvire cinka in selena in naparevali ZnSe na GaAs pri temperaturi 290°C in pri različnih razmerjih med gostotama curkov Zn atomov in Se molekul /5/. Koncentracije smo določili z ionizacijskim merilnikom, postavljenim v vidnem polju izvirov, in s kvadropolnim masnim spektrometrom. Hitrost rasti smo preverjali z merjenjem oscilacij intenzitete uklonskih maksimumov hitrih elektronov, pospešenih z energijo 10 keV, na površino pod kotom, manjšim od 2°C , kakor tudi z merjenjem slabjenja fotoemisije iz lupinskega nivoja Ga 3d podlage GaAs v odvisnosti od debeline ZnSe. Naparili smo plasti z debelinami od 2 \AA do $1 \mu\text{m}$.

Elektronske lastnosti tako pripravljenih heterostruktur smo preiskali s fotoemisijo. Pri tem smo uporabljali monokromatiziran izvir rentgenskih žarkov Al K_α in polkrožni analizator energije elektronov z večkanalnim detektorjem. Celotna ločljivost sistema je bila 0,7 eV. Zamik valenčnih pasov bi v principu najlaže merili s fotoemisijo v bližini vrha valenčnega pasu heterostrukture. Žal pa je presek za fotoefekt v tem energijskem območju zelo majhen, kar oteži analizo. Precej bolj natančno pa lahko določimo legi lupinskih nivojev. Pri takem določevanju nezveznosti valenčnega pasu na mejni plasti (ΔE_V) upoštevamo dejstvo, da so energijske razdalje med lupinskimi energijskimi nivoji v vrhom valenčnega pasu značilne za izbran material [6]. Metoda je ponazorjena s sliko 1, kjer so prikazani vrh valenčnega pasu (E_V) in dno prevodnega pasu (E_C), energijska nezveznost na meji (ΔE_V) ter energiji izbranih lupinskih nivojev ($E_{Cl}(1)$ in $E_{Cl}(2)$). Pri merjenju ΔE_V najprej izmerimo razdalji $E_V(1) - E_{Cl}(1)$ in $E_V(2) - E_{Cl}(2)$ v obeh ločenih polprevodnikih. Na ta način določimo lege lupinskih nivojev v odsotnosti morebitnih dipolnih potencialov na mejni plasti. Ob izdelavi heterostrukture se medsebojna razdalja lupinskih nivojev spremeni zaradi prilagoditve pasovnih struktur. Meritev $E_{Cl}(1)$ in $E_{Cl}(2)$ na taki heterostrukturi torej odseva spremembu poteka energijskih pasov preko meje ob stiku dveh polprevodnikov, tako da lahko določimo ΔE_V iz enačbe:

$$\Delta E_V = [(E_V(1) - E_{Cl}(1)) - (E_V(2) - E_{Cl}(2))] - [E_{Cl}(1) - E_{Cl}(2)]$$

Heterostrukturo pripravimo tako, da je plast gornjega polprevodnika dovolj tanka, da še omogoča detekcijo lupinskih nivojev iz spodnjega polprevodnika. Za fototelektrone, ki jih iz lupinskih nivojev izbijemo z rentgenskimi fotoni Al K_α, je taka debelina do 300 nm.



Slika 1. Shematski prikaz elektronske energijske pasovne strukture v bližini mejne plasti v heterostrukturi. Dno prevodnega pasu je označeno z E_C , vrh valenčnega pasu je označen z E_V . Z $E_{Cl}(1)$ in $E_{Cl}(2)$ sta označeni legi lupinskih nivojev v obeh polprevodnikih. ΔE_V pa označuje nezveznost valenčnega pasu na meji med dvema polprevodnikoma.

3 Rezultati in diskusija

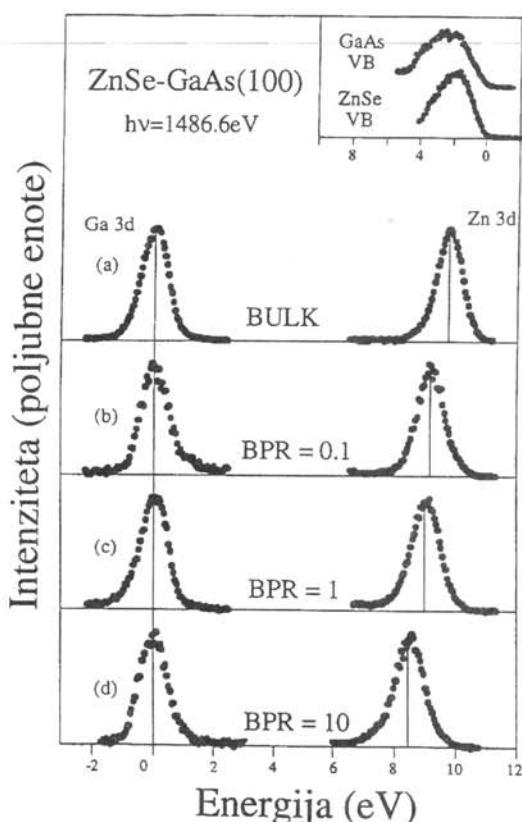
Izkazalo se je, da razmerje med Se in Zn med naparevanjem ZnSe na GaAs pomembno vpliva na rekonstrukcijo površine. Tako dobimo med naparevanjem v okolju, bogatem s Se, površinsko rekonstrukcijo, 2×1 , med naparevanjem v okolju, bogatem s cinkom, pa površinsko rekonstrukcijo $c(2 \times 2)$, kot smo ugotovili z uklonom elektronov, pospešenih z energijami 10 keV na površino ZnSe pod ostrim kotom. Črtaste uklonske slike, dobljene med celotno fazo naparevanja, kažejo na to, da kljub pogoju rasti, ki so daleč od stehiometrije, kristal raste urejeno. Pri tem je pomembno, da je tak slojevit (layer-by-layer) način rasti že od začetka nukleacije. Urejena struktura pomeni, da lahko preiščemo elektronske lastnosti tako sintetiziranih heterostruktur brez bojazni, da bi morebitne kristalografiske napake vplivale na pasovno strukturo znotraj dosega fotoemisije.

Na sliki 2 sta prikazana lupinska nivoja Zn 3d in Ga 3d, izmerjena na sveže naparjenih ločenih plasteh ZnSe in GaAs (2a) in na izgotovljenih heterostrukturah ZnSe/GaAs (b-d). Plast ZnSe je bila naparjena v atmosferi, bogati s Se (slika 2b), stehiometrični atmosferi (slika 2c) in v atmosferi, bogati s cinkom (slika 2d), njegova debelina pa je bila 15 Å. Manjša slika prikazuje vrhove valenčnih pasov v obeh materialih. Vrhove valenčnih pasov smo umetno poravnali, izmerili vse energije glede na tako dobljeno energijo in premaknili ničlo energijske skale na energijo nivoja Ga 3d v debelem GaAs (slika 2a).

Na tako izbrani energijski skali pomeni gornji par "lupinski rezultat", ki bi ga dobili z merjenjem na hipotetični heterostrukturi ZnSe/GaAs z $\Delta E_V = 0$ eV. Energijska razlika med gornjim parom in spodnjimi pari lupinskih nivojev je torej v tej predstavitvi enaka ΔE_V . Tako lahko razberemo, da je ΔE_V (ZnSe-GaAs) v primeru naparevanja ZnSe z BPR=0,1 (slika 2b) enak 0,43 eV, pri BPR=1 (slika 2c) je $\Delta E_V = 0,78$ eV, pri BPR=10 pa je $\Delta E_V = 1,20$ eV.

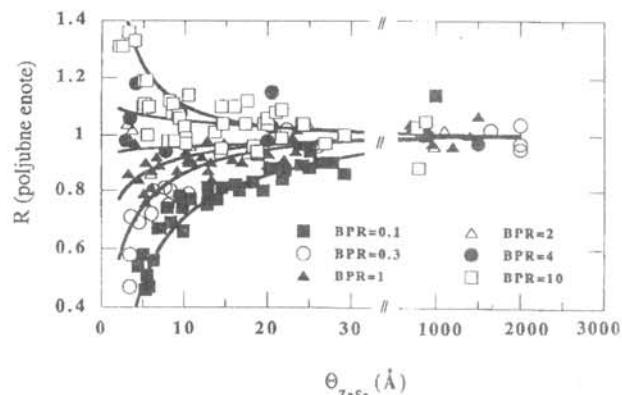
Ugotavljamo, da lahko s spremenjanjem pogojev naparevanja učinkujemo na potek energijskih pasov na mejni plasti heterostrukture. Izkaže se, da je pojav zvezen: zamik energijskih pasov se manjša od okrog 1,2 eV za heterostrukture, naparjene z BPR=10, do okrog 0,4 eV za heterostrukture, naparjene z BPR=0,1. Vmesne vrednosti ΔE_V pa so dosegljive z izbiro ustrezega razmerja med Zn in Se.

Da bi dobili več vpogleda v ta pojav, smo določili sestavo plasti ZnSe v zgodnjih fazah rasti (4-30 Å) z merjenjem intenzitet lupinskih nivojev Zn 3d in Se 2p. Izkazalo se je, da so plasti, naparjene v atmosferi, bogati s Se, obogatene s Se, medtem ko so tiste naparjene v s cinkom nasičeni atmosferi, obogatene s cinkom. To je ilustrirano na sliki 3, ki prikazuje sestavo plasti ZnSe, izraženo v obliki razmerja intenzitet Zn 3d in Se 3d (R), normaliziranega na razmerje, dobljeno na debelem kosu ZnSe, v odvisnosti od debeline plasti za različne BPR. Za debeline, manjše od približno 15 Å, so odkloni od stehiometrične sestave ZnSe ($R \gg 1$) precejšnji. Z večanjem debeline ZnSe se ti odkloni manjšajo in v celoti izginejo za vse BPR, ko debelina plasti ZnSe doseže okrog 30 Å. Spremembe v sestavi atmosfere med naparevanjem torej bistveno vplivajo na sestavo plasti ZnSe slojev blizu mejne plasti.



Slika 2. Manjša slika: emisijska spektra fotoelektronov iz stanj v bližini vrha valenčnih pasov v 1 mm debelem GaAs(001), naparjenem pri 580 °C (zgoraj), ter 100 nm debelem ZnSe(001), naparjenem na GaAs(001) pri 290°C (spodaj). Vrhova valenčnih pasov sta bila dobljena z linearno ekstrapolacijo vodilne strmine na ozadje sekundarnih elektronov. Večja slika: (a) emisijska spektra fotoelektronov iz lupinskih nivojev Ga 3d (levo) in Zn 3d (desno), izmerjena posebej na vzorcih z manjše slike. Energije so izmerjene glede na poravnana vrhova valenčnih pasov v GaAs in ZnSe (manjša slika). Ničla energijske skale je postavljena na lego Ga 3d nivoja, (b) emisijska spektra fotoelektronov iz lupinskih nivojev Ga 3d (levo) in Zn 3d (desno), izmerjena na izgotovljeni heterostrukturi ZnSe-GaAs, sestavljeni iz 15 Å debelega ZnSe, naparjenega na GaAs(001) pri 290°C z razmerjem gostot molekularnih tokov cinkovih atomov in selenovih molekul (BPR) 0.1. Razlika med energijskima razlikama Ga 3d-Zn 3d iz (a) in (b) da $\Delta E_V = 0,43$ eV. (c) emisijska spektra fotoelektronov iz lupinskih nivojev Ga 3d (levo) in Zn 3d (desno), izmerjena na izgotovljeni heterostrukturi ZnSe-GaAs, sestavljeni iz 15 Å debelega ZnSe, naparjenega na GaAs(001) pri 290°C z BPR=1. Razlika med energijskima razlikama Ga 3d-Zn 3d iz (a) in (c) da $\Delta E_V = 0,78$ eV. (d) emisijska spektra fotoelektronov iz lupinskih nivojev Ga 3d (levo) in Zn 3d (desno), izmerjena na izgotovljeni heterostrukturi ZnSe-GaAs, sestavljeni iz 15 Å debelega ZnSe, naparjenega na GaAs(001) pri 290°C z BPR=10. Razlika med energijskima razlikama Ga 3d-Zn 3d iz (a) in (d) da $\Delta E_V = 1,20$ eV.

Poudariti je tudi treba, da je sestava površinske plasti določena z odklonom od stehiometrije: pri naparevanju z mešanico, bogato s Se, dobimo kristal, sklenjen z atomi selena, in nasprotno, mešanica, bogata s cinkom, sklene kristal s cinkovimi atomi.



Slika 3. Sestava plasti ZnSe(001), naparjene na GaAs(001) pri 290°C, v odvisnosti od debeline plasti. Sestava je izražena kot razmerje med integralnima intenzitetoma emisije fotoelektronov iz lupinskih nivojev Zn 3d in Ga 3d. Posamezni simboli ustrezajo vzorcem, naparjenim z različnimi BPR. Črte so narisane samo kot vodilo in ne ustrezajo nikakršni numerični analizi.

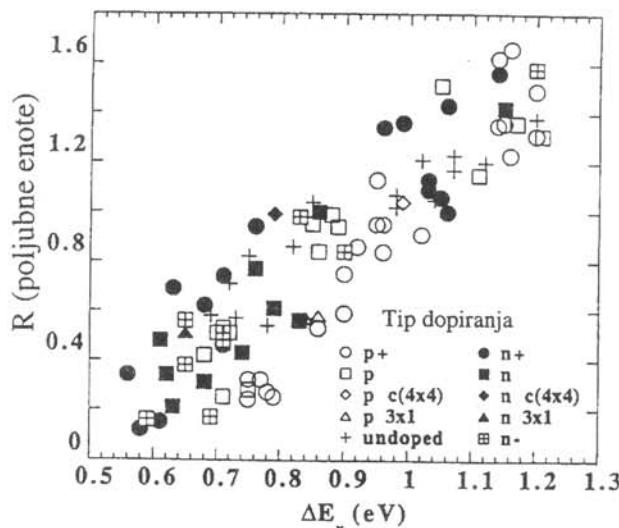
Slika 4 prikazuje odvisnost ΔE_V od sestave prvih treh ångstremov ZnSe na GaAs. Izmerili smo več vzorcev, naparjenih tako na p-tipu GaAs (beli simboli), kot na n-tipu (črni simboli). Energijsko razdaljo pa smo izmerili na debelinah ZnSe od 20 do 40 Å. Ugotovili smo, da ΔE_V monotono narašča z višanjem deleža Zn v ZnSe, in to ne glede na debelino ZnSe ali tip dopiranja podlag. Izmerjene spremembe v ΔE_V torej ne morejo biti odsev dopiranja kristalov zaradi difuzije preko mejne plasti, saj bi v tem primeru opazili odvisnost ΔE_V od oddaljenosti od meje oziroma od debeline ZnSe plasti. Prav tako pa bi v primeru, da bi bil opaženi pojav posledica dopiranja, morali opaziti razlike med različnimi dopanti.

Vzroke za tako vedenje je težko dognati, saj so procesi omejeni na medatomske razdalje in je njihova neposredna analiza otežena. Nekaj vpogleda nam lahko ponudi teorija. Tržaška skupina, zbrana okrog prof. Baldereschija, je razvila model linearnega odziva /7/, s katerim lahko računajo zamik valenčnih pasov na meji med dvema polprevodnikoma. Njihovi računi /8/ kažejo, da je ΔE_V lahko funkcija mešanja atomov samo na eni ali dveh atomskih plasteh na obeh straneh meje. Najnižji ΔE_V so izračunali za primer, ko pride do izmenjave atomov As in Se v razmerju 50/50 na dveh sosednjih plasteh, kar je v skladu z našimi meritvami za mejne plasti, bogate s Se. V primeru mešanja kationov preko meje pa teorija pokaže povišan ΔE_V .

Na podlagi teh dognanj lahko predvidevamo, da pride pri naparevanju ZnSe v mešanici, bogati s selenom, do pospešene izmenjave As-Se, kar povzroči nastanek električnega dipolnega momenta na meji. Predznak

tako nastalega potenciala je tak, da se ΔE_V zniža glede na stehiometrično mejno plast. Nasprotno velja za ZnSe, obogaten s Zn, kjer pride do pospešene izmenjave kationov, kar zviša ΔE_V .

Ne glede na to, kakšen je mehanizem spremenjanja ΔE_V , lahko sklenemo, da je možno nadzorovano znižati ΔE_V v heterostrukturah ZnSe/GaAs na samo 0,4 eV, kar



Slika 4. Zamik valenčnih pasov na meji ZnSe-GaAs (ΔE_V), prikazan kot funkcija sestave prvih treh angstromov plasti ZnSe(001), naparjene na GaAs(001) pri 290°C. Posamezni simboli ustrezajo vzorcem, naparjenim pod različnimi BPR in na podlagah z različnim tipom dopantov.

je precej glede na vrednost 1 eV. Praktična uporaba tega mehanizma bo nedvomno prispevala k izboljšanju transporta lukenj preko mejne plasti ZnSe/GaAs in s tem k povečanju trajnosti trdnih modrih laserjev.

Zahvala

Zahvaljujem se A. Franciosiju, L. Sorbu in sodelavcem na University of Minnesota in na SRC-University of Wisconsin-Madison za nesebično pomoč pri pripravi poizkusov.

5 Literatura

- /1/ S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, in M. Peressi, v Spectroscopy of Semiconductor Microstructures, uredili G. Fasoli, A. Fasolino in P. Lugli (Plenum, London, 1989)
- /2/ C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B. 39 (1989) 1871.
- /3/ A. Muñoz, N. Chetty, in R. M. Martin, Phys. Rev. B 41 (1990) 2976.
- /4/ Y. Fan, Y. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, A. V. Nurmičko, C. G. Hua in N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1812 in tamkajšnji viri.
- /5/ Pri izbranih pogojih naparevanja Se izstopa iz izvora v obliki dimerja in tetramerja.
- /6/ R. W. Grant in J. R. Waldrop, J. Vac. Sci. Technol. B 5. (1987) 1015
- /7/ A. Baldereschi, S. Baroni in R. Resta, Phys. Rev. Lett., 61, 734 (1988).
- /8/ R. Nicolini, L. Vanzetti, Guido Mula, G. Bratina, L. Sorba, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, J. E. Angelo in W. W. Gerberich, Phys. Rev. Lett. 72, (1994) 294

IZOBRAŽEVANJE O VAKUUMSKI TEHNIKI - 1997

Vse uporabnike vakuumski tehnike obveščamo, da so v letu 1997 predvideni naslednji strokovno izobraževalni tečaji:

VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV 14.-15.april ter 20.-21.oktober 1997

Pod tem naslovom se obravnava predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuma. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuma, hermetičnost in odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spanjanja, skupno 20 šolskih ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj.

Cena tečaja je 32.000 SIT. Vsak tečajnik bo prejel tudi brošuro "Osnove vakuumski tehnike za vzdrževalce naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju.

OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

12.-14. maj ter 24.-26. november 1996

Pri tem tečaju je večji poudarek na teoretičnem razumevanju snovi. Obračnava so vsa že prej omenjena področja in poleg tega še: pomen in razvoj vakuumski tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge vakuumski tehnologije, čisti postopki, analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov - skupno 26 šolskih ur z vajami in ogledom inštituta.

Cena tečaja je 32.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumski tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju.

Oba tečaja se pričneta ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumski tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

Prosimo interesente, da se informativno javijo čimprej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu - najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja na naslov:

Društvo za vakuumski tehniko Slovenije,
Teslova 30, 1111 Ljubljana
(št. žiro računa: 50101-678-52240).

Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemančič), ki daje tudi vse dodatne informacije (tel. 061 177-66-00, 126-45-92).

V primeru premajhnega števila kandidatov tečaj odpade, nteresenti bodo povabljeni na naslednji rok.

Tečaj "Osnove vakuumski tehnike za srednješolske predavatelje" bo predvidoma 10. in 11. novembra 1997 in bo posebej razpisani v informativnih glasilih za šolstvo. Namejen je popestritvi pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah.